

# 动态反应池等离子体质谱法测定天然物料中痕量 Al、As、Cr、Fe、Zn、Mn、Se

**摘要:** 本文针对电感耦合质谱法(ICP-MS)测定天然物料(水、土壤、植物)中痕量元素 Al、As、Cr、Fe、Zn、Mn 以及 Se 含量时产生的干扰问题,建立了采用动态反应池(DRC)技术,甲烷(CH<sub>4</sub>)作为反应气体消除各元素干扰的方法。实验结果表明,该方法中采用 DRC 模式测定时,灵敏度和精密度不会降低,与标准模式一致,线性相关系数 >0.999,回收率 85-110%。

**关键词:** ICP-MS, 质谱干扰, 动态反应池, 甲烷

## 一、前言

自然环境生态研究,水,土,植物资源与人类生存环境密切相关,重金属浓度是重点评价内容之一。等离子体质谱法(ICP-MS),具有干扰少,检测限低,准确度高,多元素同时测定特点,近年来国内外已较广泛应用<sup>(1-6)</sup>。我们在生态环境调查,试样分析中,控制溶液基体浓度 <1000mg/L,基体的物理干扰并不严重,标准模式与内标模式测定值一致。但是 Cr、Mn、Fe、Zn、As、Se 存在明显多原子离子质谱干扰,其中 Al 干扰比较特殊,可能与记忆效应或化学干扰有关<sup>(1)</sup>。

文献<sup>(1-2)</sup>理论上对可能产生各类干扰及克服,碰撞/动态反应池应用作了详细论述,国外碰撞池/动态反应池技术应用亦有报导<sup>(7-13)</sup>。我们通过试验,采用动态反应池(DRC)技术,选择 CH<sub>4</sub> 为反应气体,选择适当同位素及仪器工作参数,有效消除多原子离子干扰,灵敏度、检测限、线性相关 >0.999,与标准模式一致,标准加入回收率 85%-110%,与石墨炉原子吸收光度法等方法结果吻合。

## 二、试验部分

### 1. 仪器及工作条件:

1.1 等离子体质谱仪 (Elan DRC-e, PerkinElmer)

1.2 工作参数:

ICP RF Power: 1050W; Nebulizer Gas Flow: 0.90L/min; Lens Voltage: 6.25; Rpq: 0.65; Rpa: 0.25; 反应气体: O<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>: 0.10L/min; Plasma Gas Flow: 15.0L/min; Auxiliary Gas

### 作者

李其英 何光涛

李海萍 杨晓艳

(国土资源部广州矿产监督检测中心,  
广东省物料检测中心)

Flow: 1.2L / min; Measured Width(amu): 0.65-0.70; Dual Detector Mode: Dual; Acq Dead Time(ns): 55; Current Dead Time(ns): 55。

高纯液氩 Ar<sub>2</sub>99.999%(广东, 佛山华特气体有限公司); 高纯氧气 99.999%(广东, 肇庆高纯气体有限公司); 高纯 CH<sub>4</sub> 99.999%(辽宁, 大连特种气体公司)。

## 2. 试剂:

2.1 高纯水: Water Purification System (Human Up900), 电阻率为 18.2M 欧/cm;

2.2 HNO<sub>3</sub>(高纯)

2.3 多元素混合标准: PekinElmer Pure Plus Multi-element ICP-MS Calibration STD 3 (5%HNO<sub>3</sub>), 10μg/ml;

2.4 Rh: 100μg/ml (5%HNO<sub>3</sub>);

## 3. 测定:

3.1 标准工作曲线: 配制 0、2、5、10、20、50 μg/L 五个标准, 分别按标准直接法或内标法(Rh10ug/L), 按工作条件测定。

3.2 试样测定: 经过 0.45μm 滤膜过滤, HNO<sub>3</sub> 酸化水样, 分别按标准直接法或内标法(Rh10μg/L)与标准工作曲线测定。

## 三、结果与讨论

### 1. 直接法与内标法对比

试验表明: 用 Rh 10μg/L 为内标固定加入方式, 地表、地下水、河水而言, 当总含盐量 ≤ 500-1000mg/L 时, 直接法与内标法(In 或 Rh), 精密度 RSD% 相近, 无显著差别, 测定值一致。当总含盐量 >1000mg/L, 测定值漂移及记忆效应, 随基体浓度增大明

显增大, 内标法对克服漂移未见明显改善。值得指出: 内标法经常采用在线加入方式, RSD% 远大于固定加入方式。事实上, 内标法类似于发射光谱法, 内标元素选择较为复杂<sup>(1)</sup>, 特别在多元素测定, 不同待测元素, 不同浓度, 基体漂移差异大小, 方向是否相同; 是否存在化学增感(正或负)差异, 都值得研究。因此, 我们选择控制基体总含盐量的直接法。结果见表 1:

### 2. 干扰

试验表明: 水样中 Li<sup>7</sup>、Be<sup>9</sup>、Co<sup>59</sup>、Cd<sup>111</sup>、Ag<sup>109</sup>、Ni<sup>60</sup>、Sr<sup>88</sup>、Bi<sup>209</sup>、U<sup>238</sup>、Rb<sup>85</sup>、Sb<sup>121</sup>、Pb<sup>208</sup>、Mo<sup>90</sup>、Ti<sup>46</sup> 等 ≥ X μg/L 未发现明显干扰; 而 As<sup>75</sup>、Se<sup>78</sup>、Se<sup>80</sup>、Se<sup>82</sup>、Cr<sup>52</sup>、Mn<sup>55</sup>、Zn<sup>64</sup>、Zn<sup>66</sup>、Zn<sup>67</sup>、Al<sup>27</sup>、Fe<sup>54</sup>、Fe<sup>57</sup>、Fe<sup>56</sup> 都不同程度存在明显干扰。分述如下:

2.1 Al<sup>27</sup> 干扰: 干扰情况较为复杂, 首先基体干扰明显, 当含盐量

>100mg/L 正、负漂移偏差大, 记忆效应明显<sup>(1)</sup>。当 Ca<sup>2+</sup>>20mg/L 时, 负偏差严重, 内标法、DRC-O<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 都不能克服, 说明非多原子离子质谱干扰。与分光光度法、石墨炉原子吸收光度法、ICP-AES 对比测定, 证明测定值受各种因素影响大, 准确性较差。我们推断在原子化阶段产生钙氧化物包裹体, 直接影响铝的原子化; 或空间电荷效应影响。结果见表 2

2.2 As, Cr, Mn, Zn, Se 质谱干扰<sup>(14)</sup>: As<sup>75</sup> 被 ArCl(75.11), Mn<sup>55</sup> 被 ArNH(99.22), Cr<sup>52</sup> 被 ClOH, ArC(75.20, 98.496), Cr<sup>53</sup> 被 ClO(24.69), Zn<sup>64</sup> 被 SO<sub>2</sub>(94.56), Zn<sup>66</sup> 被 SO<sub>2</sub>(4.58), Zn<sup>68</sup> 被 ArCO(98.25), Se<sup>78</sup> 被 Ar<sub>2</sub>(0.125), Se<sup>80</sup> 被 Ar<sub>2</sub>、ArCa(99.201, 96.53), Se<sup>82</sup> 被 Kr(11.56)、Fe<sup>54</sup>ArN、ClOH(99.23, 24.57)、Fe<sup>57</sup>ArOH、CaOH(99.34, 96.65), Fe<sup>56</sup> 被 CaO、ArO(99.345, 96.652), Al<sup>27</sup> 被 CN 干扰。此外, 文献<sup>(1)</sup>还指出:

元素	μg/L	RSD%		元素	μg/L	RSD%		元素	μg/L	RSD%	
		直接法	内标法			直接法	内标法			直接法	内标法
Be <sup>9</sup>	0.67	0.52	3.7	Cu <sup>63</sup>	13.6	0.33	0.10	Mo <sup>98</sup>	2.68	0.05	0.30
	1.25	7.55	2.4		47.1	1.28	0.90		7.50	0.43	0.52
	3.04	3.07	1.8		54.5	0.32	0.01		31.3	1.27	0.98
Al <sup>27</sup>	41	3.46	4.1	Zn <sup>66</sup>	15.5	0.82	3.1	Sb <sup>121</sup>	0.37	2.49	5.82
	117	0.93	1.5		19.9	0.80	2.0		1.33	0.35	0.10
	160	0.31	5.1		31.8	1.44	2.2		3.14	0.13	2.70
Cr <sup>52</sup>	10.8	2.14	0.82	Se <sup>82</sup>	0.59	2.58	5.80	Ba <sup>138</sup>	74.9	0.08	0.30
	35.0	0.54	1.10		0.73	2.40	4.20		95	0.62	0.20
	64.2	1.05	0.70		0.62	1.03	4.50		117	0.42	0.11
Fe <sup>54</sup>	91.4	1.8	3.5	As <sup>75</sup>	3.55	0.24	1.10	Ti <sup>205</sup>	0.132	1.57	3.10
	174	0.53	1.7		12.4	0.92	1.7		0.242	0.33	0.10
	260	1.22	1.7		29.9	1.68	2.3		0.576	0.64	1.10
Mn <sup>55</sup>	7.15	0.49	2.0	Ag <sup>107</sup>	0.61	0.92	0.12	Pb <sup>207</sup>	2.57	0.85	0.80
	31.3	0.37	0.3		2.84	1.27	0.20		7.22	0.87	2.10
	114	0.68	0.20		11.6	0.52	1.40		21.9	0.82	1.57
Co <sup>59</sup>	0.20	5.25	3.2	Cd <sup>114</sup>	0.62	0.95	3.52				
Ni <sup>60</sup>	15.3	1.23	1.50		1.76	0.62	2.10				
	27.2	0.01	1.9		2.82	0.23	0.30				
	38.1	0.42	2.0								

RF1.3KW 1%无机酸溶液,产生等多原子离子水平  $\text{ClO}^+$ 、 $\text{ArC}^+$ 、 $\text{ArN}^+$ 、 $\text{ArNH}^+$ 、 $\text{ArO}^+$ 、 $\text{ArOH}^+$ 、 $\text{SO}_2^+$ 、 $\text{SO}_2\text{H}^+$ 、 $\text{ArCl}^+$ 对 $\text{Cr}^{52,53}$ 、 $\text{Fe}^{54,55,56,57}$ 、 $\text{Mn}^{55}$ 、 $\text{As}^{75}$ 、 $\text{Zn}^{64,66,67}$ 、 $\text{Se}^{80}$ 等同位素产生严重干扰,干扰程度依次为N-Cl-P-S依次增大(括号内为丰度)。

天然试样(水, 生植物, 土壤)中C、Cl、N、P、S都会存在, 不同地区含量有差别。ICP炬焰中大量 $\text{Ar}_2$ , 水雾中的H、O客观上足以形成干扰离子。自然界的试样, 成分复杂多变, 与固定原料、产品试样不同, 分析方法的适应性必须充分考虑, 否则会得出错误结果。见表3

### 3. 干扰消除及同位素选择:

试验方法: 质量分辨率可以减少或克服质谱干扰, 选用太小分辨率却损失灵敏度, 对测定X  $\mu\text{g/L}$ 时并不合适。故选择分辨率0.6-0.7amu,  $\text{Ba}^{++} \leq 0.025$ 、 $\text{CeO/Ce} \leq 0.025$ 、DRC选择 $\text{O}_2(\text{a})$ 与 $\text{CH}_4(\text{b})$ 作反应气体, 工作参数按仪器软件优化, 流量0.10ml/min,  $K_{\text{pq}0.65}$ 。配制不同浓度(0、5、10、20、50  $\mu\text{g/L}$ )纯标准溶液, 相同时间, 测定几种元素不同同位素。结果说明:  $\text{CH}_4(\text{b})$ 反应气灵敏度不会降低, 氧气则下降30-40%, 线性良好, 精密密度、检测痕与标准模式一致。 $\text{CH}_4(\text{b})$ 消除干扰效果优于氧气(a)。 $\text{Fe}^{54}$ 灵敏度下降50%。结果见表4

根据以上试验, 选择同位素:  $\text{Cr}^{52}$ 、 $\text{Mn}^{55}$ 、 $\text{Zn}^{66}$ 、 $\text{Fe}^{57}$ 、 $\text{Se}^{78}$ 、 $\text{As}^{75}$ 。 $\text{CH}_4$ 为反应气体。

### 4. 标准加入回收:

试验方法: 选择三个水样, 基体成分低、中、高, 待测元素的浓度 $<1\mu\text{g/L}$ ; 另外用优级纯 $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{MgCl}_2$ 配成人工合成样, 加入不同标准、扣除样品与人工合成样中含量, 计算回收率。结果见表5

表2. Al: 不同方法测定结果

样品号	Al mg/L				备注
	ICP-MS	AAN	分光光度法	ICP-AES	
002	295	----	444	473	快速长时冲洗, 克服记忆效应
003	86	----	280	328	
004	75	----	244	238	
006	6.2	----	----	19.5	
010	23	52	63	64	
012	13.3	49	----	62	
022	312	----	2950	3190	
0537	450	620	640	706	
0538	190	----	340	324	
023	79	1480	----	1271	
W01	35*	50*	----	44*	* $\mu\text{g/L}$
W02	123*	152*	----	134*	* $\mu\text{g/L}$
W03	225*	402*	----	371*	* $\mu\text{g/L}$
030	11.3	43	----	52	
034	267	258	----	261	
046	49	51	----	46	

表3 单位:  $\mu\text{g/L}$

元素	方法	001	006	007	0213	0224	0356	712	725	730
$\text{Cr}^{52}$	Stdan	8.03	8.57	11.83	9.6	19.1	41.7	67.2	32.8	23.5
	DRC- $\text{CH}_4$	2.31	2.78	5.67	1.97	2.23	15.3	45.5	5.24	8.18
$\text{Mn}^{55}$	Stdan	125	100	225	103	111	60.0	583	132	88.0
	DRC- $\text{CH}_4$	115	71.3	162	16.7	62.6	29.4	313	30.3	42.6
$\text{As}^{75}$	Stdan	2.5	3.2	2.2	2.7	0.5	1.9	0.58	0.72	3.2
	DRC- $\text{CH}_4$	2.8	3.4	2.0	2.5	0.4	1.7	0.57	0.52	2.5
$\text{Se}^{78}$	Stdan	12.1	4.15	6.17	0.23	0.38	0.42	1.87	0.24	0.72
	DRC- $\text{CH}_4$	5.58	1.04	0.39	0.10	0.04	0.22	0.11	0.06	0.16
$\text{Zn}^{66}$	Stdan	2.56	38.3	131	1.81	91.7	24.8	26.3	4.45	22.4
	DRC- $\text{CH}_4$	2.81	27.8	73.2	0.79	48.0	15.0	14.0	2.14	15.1
$\text{Fe}^{57}$	Stdan	693	611	607	203	2156	28.0	40.4	60.0	352
	DRC- $\text{CH}_4$	629	506	410	105	1980	11.2	41.9	29.4	302

5. 为进一考查, 选择水样、土壤、植物样品, AAN、ICP-AES测定Cr、Mn、ICP-AES、火焰AAS测定Zn, 原子荧光测定As、Se, 对比分析, 结果吻合。

## 四、结束语

1. ICP-MS质谱干扰主要来自Ar、C、N、Cl、H、O、S以及Ca, 在一定条件下会产生20-130amu多原

子离子, 干扰中等质量同位素测定, 干扰程度受许多因素影响, 特别是有有机物、生物植物样品。消除干扰碰撞/动态反应池技术理论, 已有许多论述, 实际应用国内尚少见报导。

2. 动态反应池(DRC), 对消除某些同位素质谱干扰有效, 线性良好、灵敏度、精密密度一般不会下降。

3. 工作中PE公司广州办为我们提供高纯 $\text{O}_2$ , 表示感谢。

## 参 考 文 献

- 1.A.R戴特,A.L格雷主编,李金英,姚继军译.电感耦合等离子体质谱分析的应用(中译本).原子能出版社.
- 2.刘虎生,解宏生.电感耦合等离子体质谱技术与应用.化学工业出版社,2005年8月.
- 3.王小如主编.电感耦合等离子体质谱应用实例.化学工业出版社,2005年9月.
- 4.U.S. EPA 2000.8 Method
- 5.Clemens Reimann, Uirchsiewers, Heige Skarphagen.Darid Banks Influcnce of filtration on Concentrations of 62 Elements Analysed on Crystalline Bedrock Groundwater Samples By ICP-MS.The Science of te Tota 1
- 6.U.S EPA 6020 Method
- 7.PerkineElmer precisety Environmental Applications of the ELAN DRC-e ICP-MS. PerkineElmer 2005年用户会论文集.82页
- 8.PerkineElmerSCIEX™ Interference Removal and Analysis of Environmental Waters Using the ELAN DRC-e ICP-MS PerkineElmer 2005,2005年用户会论文集.86页
- 9.Hakan Gurleyu, Robert C.Brunette. Using Dtnamic Reaction Cell ICP-MS to Full Suite of Elements in RainWater Samples. Sperteescopy 2005, 20 (1).
- 10.A Beginner. Guide to ICP-MS Part IX Analyzevs: Collision/Reaction Cell Tchnology. Spectrescopy, 2002 17(2).
- 11.Yu-Ling Chang andShiuh-Jen Jiang. Determiation of chromium species in water samples by liquid chromatography-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry J.Anal.At.Spectrom,2001,858-862.
- 12.Ching-Fen Yeh, Shiuh-Jen Jiang. Speciation of V,Cr,and Fe by Capillary electrophoresis-bandpass reaction cell inductivly coupled mass spectrometry
- 13.PerkinElmerSCIEXTM Interference Removal and Analysis of Environmental Waters Using the ELAN DRC-e ICP-MS.
- 14.姚继军编译,邹骏城审校. PerkinElmer公司, ELAN系列ICP-MS培训手册.

表 4

元素	μg/L	*灵 敏 度			RSD %			线 性 相 关		
		标准	DRCa	DRCb	标准	DRCa	DRCb	标准	DRCa	DRCb
Cr <sup>52</sup>	5	1.00	0.57	0.95	0.7	1.2	0.1			
	10	1.00	0.58	0.95	0.5	0.2	0.1			
	20	1.00	0.58	0.97	0.2	0.3	0.1	0.999980	0.999998	0.999993
	50	1.00	0.58	0.97	0.3	0.4	0.2			
Fe <sup>54</sup>	5	1.00	0.10	0.20	3.5	2.4	1.8			
	10	1.00	0.25	0.42	7.0	1.0	0.9			
	20	1.00	0.36	0.58	4.0	1.3	1.1	0.985991	0.999902	0.999954
	50	1.00	0.47	0.75	8.6	1.2	0.9			
Fe <sup>57</sup>	5	1.00	0.58	0.87	0.9	1.2	1.0			
	10	1.00	0.71	0.98	0.5	0.7	0.7			
	20	1.00	0.78	1.05	1.2	1.5	0.8	0.999789	0.999976	0.999945
	50	1.00	0.68	1.08	0.6	1.1	0.5			
Mn <sup>55</sup>	5	1.00	0.61	1.01	0.8	0.23	0.56			
	10	1.00	0.61	1.00	0.1	0.6	0.2			
	20	1.00	0.61	0.98	0.7	0.3	0.1	0.999876	0.999834	0.999915
	50	1.00	0.60	0.98	0.4	0.5	0.6			
Zn <sup>64</sup>	5	1.00	0.59	0.92	1.2	1.4	0.9			
	10	1.00	0.58	0.90	0.9	1.0	0.03			
	20	1.00	0.58	0.89	2.1	1.8	1.3	0.999923	0.999874	0.999041
	50	1.00	0.57	0.89	1.5	2.0	0.9			
Zn <sup>66</sup>	5	1.00	0.59	0.95	2.5	0.9	1.5			
	10	1.00	0.60	0.93	1.6	2.0	1.34			
	20	1.00	0.60	0.92	0.9	1.7	0.12	0.999954	0.999959	0.999705
	50	1.00	0.60	0.88	1.8	0.9	0.7			
Zn <sup>68</sup>	5	1.00	0.69	1.02						
	10	1.00	0.73	0.99						
	20	1.00	0.72	0.99				0.997865	0.999465	0.999576
	50	1.00	0.74	0.98						
Se <sup>78</sup>	5	1.00	0.60	0.94						
	10	1.00	0.69	1.01			2.45			
	20	1.000	0.67	0.99			2.5	0.999951	0.999977	0.999754
	50	1.00	0.68	1.01						
Se <sup>80</sup>	5	1.00	<0.0	0.08						
	10	1.00	0.02	0.08						
	20	1.00	0.08	0.14				0.912378	0.991151	0.992345
	50	1.00	0.18	0.25						
Se <sup>82</sup>	5	1.00	0.69	1.04	1.20	0.62	3.85			
	10	1.00	0.72	1.02	0.09	0.117	1.75			
	20	1.00	0.71	1.04	0.35	1.18	0.372	0.999756	0.999876	0.999578
	50	1.00	0.69	0.99						
As <sup>75</sup>	2	1.00	0.57	0.98	1.58	1.90	0.34			
	10	1.00	0.56	0.98	0.40	0.16	0.53	0.999578	0.999856	0.999978
	20	1.00	0.57	0.99	0.03	0.06	0.61			

\*灵敏度:以标准模式 Mean 计数值为 100,分别与 DRC-CH<sub>4</sub>、DRC-O<sub>2</sub> 的 Mean 计算比值。当<1.0 为下降。

表 5 标准回收

元素	μg/L	人工样 01	人工样 02	人工样 03	0706	0722	0727
Cr <sup>52</sup>	加入	2.0	10.0	50.0	5.	20.0	100
	回收率 %	99.2	97.4	94.8	112.5	110.1	107
Mn <sup>55</sup>	加入	2.0	10.0	50.0	5.	20.0	100
	回收率 %	90.2	105.3	108.5	115	106	98.5
As <sup>75</sup>	加入	2.0	10.0	50.0	5.	20.0	100
	回收率 %	94.3	88.1	106.2	105	92.3	107
Se <sup>78</sup>	加入	2.0	10.0	50.0	5.	20.0	100
	回收率 %	102.1	89.7	90.4	92.4	95.7	105
Zn <sup>66</sup>	加入	2.0	10.0	50.0	5.	20.0	100
	回收率 %	110.5	85.9	115.1	115.5	112.4	116
Fe <sup>57</sup>	加入		20.0	50.0		20.0	100
	回收率 %		120.7	108.5		115.8	109.4